

Original document

# NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND THE LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2002373656

Publication date: 2002-12-26

Inventor: HIRATA KEIICHI; KAWAI TAKANOBU; MOTOKAWA KENICHI; WAKAYAMA MINORU

Applicant: NIPPON CARBON CO LTD

Classification:

- international: C01B31/04; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40; C01B31/00; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/58; C01B31/04; H01M4/02; H01M10/40

- european:

Application number: JP20010182954 20010618

Priority number(s): JP20010182954 20010618

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002373656**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery, provided with a negative electrode capable of exhibiting high battery efficiency with a high capacity and superior battery characteristics, having high bulk density. **SOLUTION:** In this lithium ion secondary battery provided with a negative electrode containing a graphite-based negative electrode material, capable of storing and releasing lithium ion, a positive electrode and a nonaqueous electrolyte, the graphite-based negative electrode material is obtained by pulverizing a mixture of graphite powder melted and mixed with mesophase pitch followed by classification and then performing baking and graphitization.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-373656  
(P2002-373656A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl'	識別記号	F I	マーク一(参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	4 G 0 4 6
C 01 B 31/04	1 0 1	C 01 B 31/04	1 0 1 B 5 H 0 2 9
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願2001-182954(P2001-182954)	(71) 出願人	000228338 日本カーボン株式会社 東京都中央区八丁堀2丁目6番1号
(22) 出願日	平成13年6月18日 (2001. 6. 18)	(72) 発明者	平田恵一 滋賀県近江八幡市桜宮町210-1
		(72) 発明者	河井隆伸 滋賀県近江八幡市中村町39-3
		(72) 発明者	本川健一 滋賀県近江八幡市桜宮町210-1
		(72) 発明者	若山 実 滋賀県近江八幡市鷹飼町490-3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池負極材およびリチウムイオン二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 高容量で高い電池効率を発揮し、かつ高かさ密度で電池特性に優れた負極を備えたリチウム二次電池を提供する。

【課題解決の手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛系負極材を含む負極、正極及び非水電解液を具備するリチウムイオン二次電池において、前記黒鉛系負極材が黒鉛粉末とメソフェーズピッチを溶融混合した混合物を粉碎し、分級した後、焼成及び黒鉛化して得られるものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛系負極材を含む負極、正極及び非水電解液を具備するリチウム二次電池において、前記黒鉛系負極材が黒鉛粉末とメソフェーズピッチを溶融混合した混合物を粉碎し分級した後、焼成及び黒鉛化して得られるものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 請求項1において黒鉛粉末の格子常数C<sub>0</sub>(002)が6.72Å以下であるリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 請求項1において、メソフェーズピッチの軟化点が250~400°C、メソフェーズ量が50%以上であるリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 請求項1の黒鉛系負極材においてメソフェーズピッチと溶融混合する黒鉛粉末の添加量が内割で10~60%であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 請求項1において黒鉛粉末とメソフェーズピッチを溶融混合する温度がメソフェーズピッチの軟化点+50~600°Cであるリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、より詳しくは、黒鉛粉末と特定のメソフェーズピッチを特定の条件で混合することにより得られる放電容量が高容量で、容量ロスが少なくかつ電池特性が優れた負極材を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン二次電池は放電容量が高容量でハイパワーの電池として、携帯電話、パソコン等の可搬型機器類に多く使用されており、今後もその需要が益々高くなると予想されている。

【0003】かかる可搬型機器類の小型化、軽量化への流れに対応して、リチウム二次電池も小型化、軽量化の要請を受けており、それに伴い電池を構成するバーツや材料も高性能化の動きが活発になってきている。

【0004】電池の性能を左右する負極材についても高性能化への要求は益々高まっている。

【0005】この負極材として従来よりカーボン系材料が有効な材料として使用されている。カーボン系負極材には放電容量の増加、容量ロスの低減に加え、さらに電池内により多量の負極材を充填するために高かさ密度であること、また急速充電が可能であること等が要求されている。

【0006】これらの要求を満足させるため各種のカーボン系材料が使用されている。人造黒鉛や天然黒鉛などの黒鉛材は高容量化の面では優れているが、容量ロスが少くないことや、負荷特性が良好でないこと、またかさ密度が低いこと等いくつかの課題がある。

【0007】またメソフェーズピッチを原料とした材料

は、電池特性、ハンドリング性にバランスがとれており、優れた電池材料であるが、放電容量の高容量化は困難である。

【0008】異種のカーボン系材料を複合させて用いることも試みられている。例えば特開平7-37618号は、二次電池の負極の改良に関する発明であり、負極に光学的に異方性で単一の相を持った球状粒子からなる黒鉛材料と、その平均粒径が前記球状粒子より小さい他の異なる黒鉛微粉末とで構成された、複合炭素材を用いることにより、高容量でサイクル特性にも優れた二次電池を得るものである。

【0009】また、特開平2000-164215号には、メソフェーズピッチ系黒鉛繊維ミルドと、特定の黒鉛材（人造黒鉛、天然黒鉛及びこれらの混合物）を特定の比率で混合し、特定の比表面積に調整することにより、リチウムイオン二次電池として、電池性能が向上し、特に高負荷電流放電において、より放電容量が大きくなる効果を呈する発明が記載されている。これらの発明もリチウム二次電池用負極材として、高容量化等の電池性能を向上させたものだが、いくつかの材料を物理的に混合したものであり、性能の向上は不十分である。前記のような電池の高性能化への要求が高まる中でより一層の性能向上が望まれている。

## 【0010】

【発明の課題】 上記のような課題に鑑み本発明者は、高容量で高い電池効率を発揮でき、かつ高かさ密度で電池特性に優れた負極材を備えたりチウム二次電池を提供する。

## 【0011】

【課題解決の手段】 上記のような課題を解決するため、本発明者が提案するのは、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛系負極材を含む負極、正極及び非水電解液を具備するリチウムイオン二次電池において、前記黒鉛系負極材が黒鉛粉末とメソフェーズピッチを溶融混合した混合物を粉碎し分級した後、焼成および黒鉛化して得られるものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【0012】以下に本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明で使用する黒鉛粉末は人造黒鉛、天然黒鉛のいずれも使用可能であるが、X線回折分析で測定される黒鉛の格子常数はC<sub>0</sub>(002)で6.72Å以下のものを使用する。6.72Åを超えると、放電容量が低下するので好ましくない。

【0014】メソフェーズピッチは、石炭系ピッチを熱処理して得られるメソフェーズピッチ、市販の石炭系メソフェーズピッチ等を使用できるが、このメソフェーズピッチの特性としては、軟化点が250~400°Cであること、またメソフェーズ量が50%以上であることが必要である。

【0015】軟化点が250°C未満では、メソフェーズ

量が50%未満となり、電池特性が低下し、400℃を超えると黒鉛粉末とメソフェーズピッチの複合化が良好に進行せず、いずれも本発明の効果を発揮できない。

【0016】メソフェーズ量が50%未満では、電池特性が低下する。

【0017】上記のような黒鉛粉末とメソフェーズピッチを粉碎して溶融混合する。

【0018】この時、使用する黒鉛粉末の添加量は、内割で10%~60%が好ましい。10%未満では電池容量が低下し、60%を超えると黒鉛粉末とメソフェーズピッチの複合が良好に進行せず電池特性が低下するので、いずれも好ましくない。

【0019】溶融混合の際の温度は、黒鉛粉末とメソフェーズピッチの複合化が十分になされるように、メソフェーズピッチの軟化点+50~600℃であることが必要である。

【0020】軟化点+50℃未満では、メソフェーズピッチの溶融が不十分となり、軟化点+600℃を超えるとメソフェーズピッチのコーティングが急速に進行し、いずれの場合にも黒鉛粉末との複合化が良好に進行しない問題が生じる。

【0021】次に上記のように得られた溶融混合物を粉碎、分級し粒度を揃える。粒度は特に限定されないが、通常は平均粒径で50μm以下に調整する。

【0022】粉碎、分級した後は、不活性ガス雰囲気中、または還元性ガス雰囲気中で焼成し、不融和品中の揮発分を除去する。焼成温度は限定されないが800℃以上で十分である。

【0023】焼成後は、最終的に不活性ガス、還元性ガス雰囲気中で黒鉛化し、負極材を得る。上記のようにして黒鉛粉末とメソフェーズピッチを良好に複合化させた負極材が得られる。即ち、上記のような処理を行うことにより、電池特性が大幅に向上すると同時に、メソフェーズピッチ系負極材の他の特性も本発明の負極材料に付与される。

【0024】

【発明の効果】本発明における負極材は、黒鉛材の高容量特性を備え、高かさ密度で電池内に多量に充填が可能である。またメソフェーズピッチ系の材料の良好な電池特性やハンドリング性も有している。かかる負極材を用いたリチウム二次電池は、高容量で電池効率が高く、小型で高性能の電池が望まれる可搬型機器の要請に応えるもので、工業上有用である。

【0025】

【実施例および比較例】

【実施例1】市販の石炭系ピッチを窒素ガス雰囲気中、450℃で24時間保持し、軟化点が330℃、偏光顕微鏡で調べたメソフェーズ量が80%メソフェーズピッチを得て、これを1mm以下に粉碎した。また黒鉛粉末として、格子常数がC<sub>0</sub>(002)で6.7Åの市販の天然

黒鉛を用意し平均粒径30μmに粉碎した。上記のメソフェーズピッチ70重量部と黒鉛粉末30重量部を混合し、450℃で1時間溶融混合した。この溶融混合品を平均粒径20μmに粉碎して分級した後、窒素ガス雰囲気中、約800℃で焼成し、更に、アチエソン式黒鉛化炉で約2500℃で黒鉛化し、リチウムイオン二次電池用負極材を得た。上記のようにして得られた負極材を用いて以下のようにして電池を作成し、電池特性として放電容量と電池効率を測定した。ここで電池効率とは電池の初期サイクルにおいて(放電容量/充電容量×100)として計算したものである。本来、黒鉛は負極として用いるが、本発明では、対極にリチウム金属を使用したため正極で評価した。電極の製造は黒鉛100重量部とボリフィ化ビニリデン8重量部にN-メチル-2-ピロリドンを添加してペースト化した後、ドクターブレードを用いて銅箔上に塗布し、乾燥させた。乾燥後、これを1cm<sup>2</sup>の面積になるように円形に打ち抜き、更に1トン/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスし、電極を調整した。対極及び参照極としてリチウム金属を使用し、電解液として1M LiClO<sub>4</sub>/EC:DEC(体積比1:1)を用いて三極式ビーカーセルを組み立てた。充電は、0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で低電流充電後、10mVで定電圧電に切り替え、0.01mAで終止した。また放電は、0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で定電流放電1.5Vまで行った。測定温度は30℃である。電池特性の測定結果は放電容量が355mAh/g、電池効率が94.2%であった。

【0026】

【比較例1】実施例1に使用した黒鉛粉末をC<sub>0</sub>(002)が7.4Åの天然黒鉛に変更する以外は、すべて実施例1と同様にして黒鉛系負極材を得た。これを実施例1と同様にして電池特性を測定した。その結果は、放電容量が325mAh/g、電池効率が89.2%であった。

【0027】

【比較例2】実施例1における石炭系ピッチの熱処理条件を500℃で12時間とし、溶融混合の温度を550℃とする以外はすべて実施例1と同様にして黒鉛系負極材を得た。なお、メソフェーズピッチの軟化点は420℃、メソフェーズ量は100%であった。これを実施例1と同様にして電池特性を測定したが、放電容量が330mAh/g、電池効率は85.2%であった。

【0028】

【比較例3】実施例1における黒鉛粉末量を5重量部、メソフェーズピッチ量を95重量部とする以外はすべて実施例1と同様にして黒鉛系負極材を得た。電池特性を実施例1と同様に測定したが、放電容量が311mAh/g、電池効率が92.1%であった。

【0029】

【比較例4】実施例1における黒鉛粉末量を80重量部、メソフェーズピッチ量を20重量部とする以外はす

べて実施例1と同様にして黒鉛系負極材を得た。これを実施例1と同様にして電池特性を測定したが、放電容量が352mAh/g、電池効率が78.5%であった。以上

のように、本発明を実施することにより、高容量で電池効率の高いリチウム二次電池を得ることができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 EA02 EB02 EC08  
5H029 AJ03 AL06 AL07 AL19 AM03  
AM05 AM07 CJ01 CJ02 CJ08  
DJ17 HJ01 HJ13 HJ14  
5H050 AA08 BA17 CB07 CB08 CB30  
DA09 EA08 FA17 FA19 GA01  
GA02 GA05 GA10 HA01 HA13  
HA14